

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-109360

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G08F290/00  
G03F 7/004  
G03F 7/027

(21)Application number : 11-225446

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL  
DAISO CO LTD  
ICHIHASHI TAICHI  
TANIGAWA HIDEO

(22)Date of filing : 09.08.1999

(72)Inventor : ICHIHASHI TAICHI  
TANIGAWA HIDEO  
KAMATA YUTAKA  
NAKAMURA MASAYOSHI  
MATSUO TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 10227818  
11216446Priority date : 12.08.1998  
30.07.1999

Priority country : JP

JP

**(54) HOLOGRAM RECORDING MATERIAL COMPOSITION, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hologram recording material composition which can eliminate the laboriousness of film making operation while exhibiting the good performance, such as good transparency, diffraction efficiency and resolution, which are the characteristics required for a hologram in the same manner as for the conventional compositions.

SOLUTION: This hologram recording material composition consists of an allyl prepolymer A having at least one allyl group in the molecule, a (meth) acrylate component B having at least one polymerizable unsaturated group within the molecule and a photopolymerization initiator C. The allyl prepolymer A and the (meth)acrylate component B are so selected that the difference between the refractive index of the former polymer and the refractive index of the latter attains  $\geq 0.005$ , more preferably  $\geq 0.01$ . The weight ratio A:B of the allyl prepolymer A and the (meth)acrylate component B is preferably 5:95 to 95:5, more preferably 10:90 to 90:10.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The allyl compound system prepolymer which has at least one allyl group in intramolecular (A), The acrylate system compound which has at least one polymerization nature partial saturation radical in intramolecular (meta) (B), And the hologram record ingredient constituent characterized by choosing an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B), including a photopolymerization initiator (C) so that the difference of the former refractive index and the refractive index of the latter polymer may become 0.005 or more.

[Claim 2] The hologram record ingredient constituent according to claim 1 with which an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) are chosen so that the difference of the former refractive index and the refractive index of the latter polymer may become 0.01 or more.

[Claim 3] The record ingredient constituent according to claim 1 or 2 whose weight ratio of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) is (A):(B) =5.95-95.5.

[Claim 4] The record ingredient constituent according to claim 3 whose weight ratio of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) is (A):(B) =10.90-90:10.

[Claim 5] Furthermore, it is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-4 which contain the thermoplastics (D) of solvent fusibility at a weight rate of (A):(D) =80.20-100:0 to an allyl compound system prepolymer (A).

[Claim 6] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-5 whose allyl compound system prepolymers (A) are the homopolymer of an allyl compound system monomer, or the copolymer of this monomer and other copolymeric monomers.

[Claim 7] The record ingredient constituent given in claim 6 term a given allyl compound system monomer is a diallyl phthalate system monomer.

[Claim 8] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-5 which are the organic inorganic compound transparency homogeneous substances obtained when an allyl compound system prepolymer (A) carries out dehydration condensation of the metal alkoxide which has a metal atom, the radical which has a ring, and a hydrolysis nature machine under existence of a diallyl phthalate system monomer and/or a diallyl phthalate system polymer with a sol-gel method.

[Claim 9] An allyl compound system prepolymer (A) is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-5 which a thioether radical and/or a halogen atom combine with a principal chain.

[Claim 10] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-9 whose allyl compound system prepolymers (A) are diallyl phthalate system prepolymers.

[Claim 11] The record ingredient constituent given in claim 10 term which is the prepolymer chosen from the group which a diallyl phthalate system prepolymer becomes from a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer, a diallyl isophthalate prepolymer, and a diaryl terephthalate prepolymer, or its two or more combination.

[Claim 12] It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-11 whose molecular weight of an allyl compound system prepolymer (A) is 10000-100000.

[Claim 13] (Meta) the polymerization nature partial saturation of an acrylate system compound (B)

— the inside of claims 1-12 whose bases are 1-6 and whose molecular weight is 2000 or less — a record ingredient constituent given in any 1 term.

[Claim 14] (Meta) It is a record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-13 whose acrylate system compounds (B) are di(meth)acrylate.

[Claim 15] The hologram record medium with which it comes on a substrate to form the recording layer which consists of a hologram record ingredient constituent given in any 1 term among claims 1-14.

[Claim 16] The allyl compound system prepolymer which has at least one allyl group in intramolecular in manufacturing a hologram record medium according to claim 15 (A), The acrylate system compound which has at least one polymerization nature partial saturation radical in intramolecular (meta) (B), And the manufacturing method of the hologram record medium which a solvent is made to dissolve or suspend the thermoplastics (D) of solvent fusibility depending on a photopolymerization initiator (C) and the case, the obtained solution or suspension is applied on a substrate, and a solvent is vaporized after that, and forms a recording layer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** In case this invention produces a new hologram record ingredient constituent, especially a hologram record medium, it relates to the hologram record medium obtained further after this and its manufacturing method about a hologram record ingredient constituent with easy film production actuation.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** A hologram records the interference pattern of the coherent light of laser on sensitive material etc., and since it has various functions, an optical element, a solid image display, interference measurement, an image, information processing, etc. continue variably, and they are used.

**[0003]** As a conventional typical hologram record ingredient constituent, dichromated gelatin sensitive material and the silver salt sensitive material which carried out bleaching processing are known (for example, a "display holography handbook", the 66 - 67th page, \*\*\*\*\* (1985), an "optical engineering handbook", the 351 - 353rd page, Asakura Publishing (1986)).

**[0004]** However, although dichromated gelatin had high diffraction effectiveness and the silver salt sensitive material which carried out bleaching processing had high sensibility, each of these had the fault that the processing at the time of hologram production was complicated, and especially wet-developing processing was required.

**[0005]** The hologram record ingredient constituent which contains a photopolymerization nature monomer as a sensitive material which conquers this fault is proposed. By photopolymerizing a photopolymerization nature monomer in a part with much quantity of light of an interference pattern, this causes the refractive-index modulation of the part, and records a hologram. For example, the photopolymerization mold record ingredient which contains the cyclohexyl methacrylate, N-vinylcarbazole, and the photopolymerization initiator as a photopolymerization nature monomer as a principal component, Or butyl methacrylate as a photopolymerization nature monomer and ethylene glycol dimethacrylate, The photopolymerization mold record ingredient which used as the principal component 1-phenyl naphthalene and the photoinitiator as inerts which do not participate in a polymerization is mentioned (an applied optic (Appl.Opt.), 15 volumes, 534 pages (1976)). However, since these ingredients were liquefied, a flow of a constituent took place between the facing of two sheets during hologram record, and they had become the hindrance of good record. Moreover, the part with little quantity of light needed to remain as an unreacted monomer after hologram record, and record needed to be stabilized by processing complete exposure anew.

**[0006]** By the way, the hologram record ingredient constituent which contains the allyl compound monomer which differs in polymerization reactivity and the refractive index of the obtained polymer, and an acrylic monomer in JP,3-36582,A and JP,3-249685,A as a principal component is indicated. After pouring in this constituent between the facing of two sheets, by performing heat-treatment, it suppresses the fluidity of a constituent and it solves many above-mentioned problems.

**[0007]** However, these hologram record ingredient constituents need heat-treatment for fixing this between the facing of two sheets like \*\*\*, and had the difficulty that film production actuation will become complicated therefore.

**[0008]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the hologram record ingredient constituent which can cancel the complicatedness of the film production actuation which is the trouble of elegance conventionally which was mentioned above, demonstrating engine performance, such as good transparency which is the demand characteristics of a hologram, diffraction efficiency, and resolution, conventionally like elegance.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the following new hologram record ingredient constituent, as a result of repeating research that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0010] Namely, the hologram record ingredient constituent by this invention The allyl compound system prepolymer which has at least one allyl group in intramolecular (A), The acrylate system compound which has at least one polymerization nature partial saturation radical in intramolecular (meta) (B), And an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) are characterized by being chosen so that the difference of the former refractive index and the refractive index of the latter polymer may become 0.005 or more, including a photopolymerization initiator (C).

[0011] The allyl compound system prepolymer (A) used by this invention is a prepolymer which has at least one allyl group in intramolecular, and the example of representation is a diallyl phthalate system prepolymer. An allyl compound system prepolymer (A) is the homopolymer of an allyl compound system monomer, and also may be the copolymer of this monomer and other copolymeric monomers. As a diallyl phthalate system monomer and other monomers which can be copolymerized, aromatic series vinyl compounds, such as styrene, alpha methyl styrene, and a divinylbenzene, are illustrated. In this copolymer, a diallyl phthalate system configuration unit usually makes a subject. The raw material diallyl phthalate system monomer of a diallyl phthalate system prepolymer is the compound chosen from the group which consists of a diaryl orthochromatic phthalate monomer, a diallyl isophthalate monomer, and a diaryl terephthalate monomer, or its two or more combination. What is necessary is just to perform the well-known polymerization reaction of a publication to JP,35-16035,B, in order to obtain a diallyl phthalate system prepolymer according to homopolymerization of a diallyl phthalate system monomer. Moreover, what is necessary is just to perform an industrial-chemistry magazine, the 70th volume, No. 3, and the well-known polymerization reaction of a page [ 360-364th ] (1967) publication, in order to obtain a diallyl phthalate system prepolymer by making a diallyl phthalate system monomer into a subject by copolymerization of a diallyl phthalate system monomer, and this monomer and other monomers which can be copolymerized. As an allyl compound system prepolymer (A) used by this invention, "iso DAPPU" (trademark) by the diaryl orthochromatic phthalate prepolymer by DAISO Co., Ltd., for example, "die sow DAPPU" (trademark), which is a homopolymer, and the diallyl isophthalate prepolymer Co., Ltd., for example, DAISO, and a diaryl terephthalate prepolymer are desirable. A diaryl terephthalate prepolymer may be the denaturation object by DAISO Co., Ltd., for example, "DAPUREN" (trademark).

[0012] Furthermore, an allyl compound system prepolymer (A) may be an organic inorganic compound transparence homogeneous substance which is the metallic-oxide polymer obtained by carrying out dehydration condensation of a metal atom, the radical which has a ring, and the metal alkoxide which has a hydrolysis nature machine with a sol-gel method, as expressed with the following general formula under existence of a diallyl phthalate system monomer and/or a diallyl phthalate system polymer (refer to WO 99/No. 14274).

[0013] A metal alkoxide is matter expressed with general formula  $X_m M (Ar)_n R_2 p$ .

[0014] [— the alkoxyl group to which X is expressed with general formula  $R_1 O$  ( $R_1$  is a univalent organic radical), the metal atom chosen from the group which M becomes from silicon, titanium, a zirconium, germanium, and aluminum, the radical on which Ar has a ring, and  $R_2$  are [ one or more numbers and p of a univalent organic radical, and m and n ] zero or more numbers (however,  $m+n+p$  valence of the metal atom M) among a formula.]

[0015] The following are mentioned as an example of a metal alkoxide of having a tetravalent metal atom (Si, Ti, Zr, or germanium).

[0016] 3 MPh, 3 (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> O) M (CH<sub>2</sub> Ph), (CH<sub>3</sub> O) 3M (C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> OPh), 3 (C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> NO) MPh, (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O) 3 M (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> Ph) and 2 (CH<sub>4</sub> NO) MPh<sub>2</sub>, (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> O) Two M(CH<sub>3</sub> MPh) 2 and two (C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> O) M(C<sub>4</sub> H<sub>8</sub> Ph) 2, (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> O) Two M(C<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ph) 2, 2 (CH<sub>3</sub> O) M (C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> NPh) (C four H<sub>9</sub>), (C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>NO) 2 M (C<sub>4</sub> H<sub>6</sub> O<sub>2</sub> Ph) (C three H<sub>5</sub>), (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>O) 2 M (C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> Ph) (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> O), (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub> O) 2 M (CH<sub>2</sub> Ph) (CH<sub>4</sub>

N), 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)MPh(CH<sub>3</sub>), (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO) 2 MPh(C two H<sub>5</sub>), 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)M(CH<sub>2</sub>Ph)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O), (CH<sub>4</sub>NO) 2 M(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Ph)(C five H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>), (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O) 2 MPh(four H<sub>10</sub>Ns of C), 2(CH<sub>3</sub>O)M(CH<sub>2</sub>OPh)(C three H<sub>7</sub>), (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NO) 2 M(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ph)(C four H<sub>9</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) 2 MPh(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N), 2(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO)M(C two H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph), (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O) 2 MPh(C two H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 2(CH<sub>4</sub>NO)MPh(C three H<sub>7</sub>), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) 2 M(CH<sub>3</sub>NPh)(C three H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), 2(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O)M(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Ph)(C two H<sub>3</sub>), 2(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NO)M(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ph)(CH<sub>3</sub>).

[0017] As a metal alkoxide, 3(CH<sub>3</sub>O)MPh, 3(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)MPh, 3MPh, 3(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)MPh, and 2(CH<sub>3</sub>O)MPh<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) 2 MPh<sub>2</sub>, 2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)MPh<sub>2</sub>, and 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)MPh<sub>2</sub> etc. — phenyl alkoxysilane is desirable, among those phenyltrimethoxysilane is the most desirable.

[0018] The following are mentioned as a desirable example of an aluminum alkoxide.

[0019] (CH<sub>3</sub>O) 2 AIPh, 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)AIPh, 2(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)AIPh, 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)AIPh, AIPh(CH<sub>3</sub>O) 2, AIPh(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, AIPh(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>, and AIPh<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O).

[0020] A thioether radical and/or a halogen atom may combine an allyl compound system prepolymer (A) with a principal chain again. Installation of a thioether radical and/or a halogen atom is performed by the approach of adding thiol compounds and/or a halogen in the polymerization system of an allyl compound system monomer, the method of carrying out the addition reaction of thiol compounds and/or the halogen to an allyl compound system prepolymer (A), etc. As thiol compounds used for installation of a thioether radical, aliphatic series system thiols, such as dithiol, *n*-butyl mercaptans, such as a thiophenols, such as thiophenol, 2-chloro thiophenol, 4-chloro thiophenol, 4-*tert*-butyl thiophenol, and 4-mercapto phenol, and 4'-thio dibenzene thiol, and *n*-lauryl mercaptan, are illustrated. Moreover, a bromine and chlorine are illustrated as a halogen used for installation of a halogen atom.

[0021] The above-mentioned allyl compound system monomer homopolymer or a copolymer, the above-mentioned organic inorganic compound transparency homogeneous substance, and the instantiation object of a thioether radical (halogen) content allyl compound system prepolymer may be used independently, respectively, or may be used in two or more kinds of combination. Moreover, the above-mentioned organic inorganic compound transparency homogeneous substance and/or a thioether radical (halogen) content allyl compound system prepolymer may be used for the above-mentioned allyl compound system monomer homopolymer or a copolymer in combination.

[0022] a diallyl phthalate system prepolymer — softening temperature — 50–110 degrees C and UISU (Wijs) — law — the iodine number by measurement — 50–95, and the 50 % of the weight solution viscosity (30 degrees C) of methyl ethyl ketones — 50 to 300 centipoise, and GPC (gel permeation chromatography) — it is desirable that the polystyrene conversion average molecular weight measured by law is especially 10000–100000, and the prepolymer that are 30000–60000 preferably and that can be postpolymerized.

[0023] The acrylate system compounds (B) used by this invention (meta) are oligomer, such as a compound obtained by having at least one polymerization nature partial saturation radical like an acrylic (meta) radical in intramolecular, and esterifying an acrylic acid (meta) with univalent or polyhydric alcohol or its dimer, and a trimer. (Meta) An acrylate system compound (B) may be fluorene (meta) acrylate. Generally (meta), the refractive index of the polymer of an acrylate system compound (B) is smaller than each of an allyl compound system prepolymer (A). However, the polymer of fluorene (meta) acrylate has the refractive index of a larger value than the refractive index of an allyl compound system prepolymer (A). (Meta) An acrylate system compound (B) has preferably at least one one — polymerization nature partial saturation radical [ six ] in intramolecular. (Meta) The molecular weight of an acrylate system compound (B) is 1500 or less more preferably 2000 or less. (Meta) An acrylate system compound (B) is chosen according to the magnitude of the refractive-index modulation of the produced hologram, an application, etc.

[0024] Hereafter, an acrylate (meta) system compound (B) is illustrated. As monochrome (meta) acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, *N*-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Isodecyl methacrylate, *n*-lauryl methacrylate, *n*-stearyl methacrylate, Methoxy diethylene-glycol methacrylate, a cyclohexyl meta-crate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, benzyl methacrylate, Phenoxy ECHIRUTA mecrylate, isobornyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, Dimethylaminoethyl methacrylate, diethylamino ethyl methacrylate, Glycidyl methacrylate, *tert* - Butyl methacrylate, isostearyl methacrylate, *n*-butoxyethylmethacrylate, isoamyl acrylate, laurylacrylate, Stearylacrylate, butoxy ethyl acrylate,

ethoxyethylene glycol acrylate, Methoxy triethylene glycol acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, isobornyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, 2-AKURIRO yloxy ethyl succinic acid, 2-AKURIRO yloxy ethyl phthalic acid, iso octyl acrylate, iso millimeter still acrylate, isostearyl acrylate, etc. are mentioned. As di(meth)acrylate, moreover, ethylene glycol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, nona ethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, 1, 9-nonane diol dimethacrylate, glycerol dimethacrylate, 2-hydroxy-3-AKURIRO yloxy propyl methacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, 1, 10-Deccan diol dimethacrylate, Ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1, 9-nonane diol diacrylate, glycerin diacrylate, 2-hydroxy-3-AKURIRO yloxy propylacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, 1, 10-Deccan diol diacrylate, etc. are mentioned. As Tori (meta) acrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, etc. are mentioned. As tetrapod (meta) acrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, ditrimethylolpropane tetra methacrylate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, etc. are mentioned. Dipentaerythritol hexamethacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, etc. are mentioned as hexa (meta) acrylate.

[0025] Especially the dimer or trimer of a compound obtained by esterifying an acrylic acid (meta) with univalent or polyhydric alcohol as the above-mentioned oligomer is desirable.

[0026] As fluorene (meta) acrylate, 9 and 9-screw (4-(2-(meth)acryloyloxy methoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(2-(meta) acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(2-(meth)acryloyloxy propoxy) phenyl) fluorene, 9, and 9-screw (4-(meta) AKURIRO yloxy phenyl) fluorene etc. is mentioned.

[0027] Each these instantiation compound may be used independently, or may be used in two or more combination.

[0028] (Meta) As an acrylate system compound (B), a di(meth)acrylate system is desirable and especially ethylene glycol dimethacrylate, neopentyl-glycol-diacrylate, nona ethylene glycol dimethacrylate, polyethylene-glycol-dimethacrylate (n=14), 9, and 9-screw (4-(2-acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene is desirable.

[0029] In the hologram record ingredient constituent by this invention, 0.005 or more, as for an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B), the difference of the former refractive index and the refractive index of the latter polymer is chosen so that it may become 0.01 or more preferably. Formation of a hologram is substantially impossible in this difference being less than 0.005. This difference is about 1.0 at the maximum.

[0030] Moreover, the hologram record ingredient constituent by this invention will be mostly excellent in a solid-state soon at handling nature. Especially the constituent whose weight ratio of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) is (A):(B) =5.95-95.5 is dealt with into a solid-state closely, and is still easier for it. Weight ratio (A) : (B) is 10.90-90.10 more preferably, and it is 20.80-80.20 most preferably.

[0031] What absorbs laser light, such as helium-Ne (wavelength of 633nm), Ar (wavelength of 515,488nm), and helium-Cd (wavelength of 442nm), and generates a radical as a photopolymerization initiator (C) in this invention constituent is used suitably. As such a photopolymerization initiator, the combination of carbonyl compound independence, a carbonyl compound, and photosensitization coloring matter etc. is used preferably, for example. Moreover, the combination of an amine compound, the combination of photosensitization coloring matter and a borate compound, and photosensitization coloring matter is also effective as a photopolymerization initiator.

[0032] As the above-mentioned carbonyl compound, benzyl, benzoin ethyl ether, a benzophenone, a diethoxy acetophenone, etc. can be illustrated, for example.

[0033] As photosensitization coloring matter, a MIHIRA ketone, the acridine yellow, merocyanine, a methylene blue, a camphor quinone, eosine, a decarboxylation rose bengal, etc. are used suitably. That photosensitization coloring matter should just be what shows absorption to the light of a visible region in addition to the above For example, a cyanine derivative, a merocyanine derivative, a phthalocyanine derivative, A xanthene derivative, a thioxanthene derivative, an acridine derivative, a porphyrin derivative, A coumarin derivative, a quinolone derivative, a stilbene



derivative, an oxazine derivative, thiazin system coloring matter etc. — usable — further — "a coloring matter handbook" (editing besides big river HARASHIN —) The photosensitization coloring matter indicated by "chemistry of functional coloring matter" (editing besides big river HARASHIN, CMC, 1983) and a "special function ingredient" (editing besides the Ikemori \*\*\*\*\*, CMC, 1986) can also be used in Kodansha and 1986. These may be used independently or may be used in two or more combination.

[0034] As the above-mentioned amine compound, triethanolamine, tri-isopropanolamine, 2-dimethylamino benzoic acid, etc. can be illustrated.

[0035] Triphenyl-n-butyl borate etc. can be illustrated as the above-mentioned borate compound.

[0036] A benzyl-MIHARA ketone, the benzyl-acridine yellow, etc. are mentioned as an example of the combination of carbonyl compound-photosensitization coloring matter. Moreover, as photosensitization coloring matter combined with an amine compound, a decarboxylation rose bengal is desirable. As photosensitization coloring matter combined with a borate compound, cyanine system coloring matter, such as cyanines, isocyanines, and pseudocyanines, is desirable.

[0037] The addition of the photopolymerization initiator (C) in this invention constituent is usually about 0.3 – 3 % of the weight preferably 0.1 to 15% of the weight to a total of 100 weight sections of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B), when using a carbonyl compound. moreover, the case where photosensitization coloring matter is combined with a carbonyl compound, an amine compound, or a borate compound — the sum total of the above-mentioned compound and photosensitization coloring matter — a total of 100 weight sections of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B) — receiving — respectively — it is usually used about 0.3 to 3% of the weight preferably 0.1 to 15% of the weight.

[0038] The hologram record ingredient constituent by this invention may contain the thermoplastics (D) of solvent fusibility in the allyl compound system prepolymer (A), the acrylate (meta) system compound (B), and the photopolymerization initiator (C) further. the weight rate of thermoplastics (D) — an allyl compound system prepolymer (A) — receiving — (A):(D) = 80:20 – 100:0 — it is 85:15–100:0 preferably. As thermoplastics (D) of solvent fusibility, the thing of refractive indexes 1.300–1.800 is used preferably, and, specifically, the homopolymer or copolymer of the monomer which has the condensation-polymerization object of a diphenol compound and a dicarboxylic acid compound, the resin which has a carbonate radical in intramolecular, the resin which has a –SO<sub>2</sub>–radical in intramolecular, a polyvinylidene chloride, and an ethylene nature partial saturation double bond which comes to carry out the polymerization of at least one kind is desirable. These polymers may be used independently, respectively or may be used in two or more kinds of combination.

[0039] Polyarylate is mentioned as an example of the condensation-polymerization object of a diphenol compound and a dicarboxylic acid compound. As an example of the resin which a polycarbonate is mentioned to intramolecular as an example of the resin which has a carbonate radical, and has a –SO<sub>2</sub>–radical in intramolecular As an example of the homopolymer of the monomer which the poly ape phone and polyether sulphone are mentioned and has an ethylene nature partial saturation double bond, or a copolymer The polymer of polystyrene, polymethylmethacrylate, an ethylene-vinylacetate copolymer, the poly methyl pentene, and an annular olefin, the copolymer of an annular olefin and ethylene, etc. are mentioned.

[0040] In order to acquire good diffraction efficiency, polyarylate and the poly ape phone are used preferably.

[0041] The hologram record ingredient constituent by this invention can contain additives, such as a viscosity controlling agent, a compatibility modifier, thermal polymerization inhibitor, and a chain transfer agent, a solvent, etc. if needed.

[0042] As a viscosity controlling agent and a compatibility modifier, a diallyl phthalate system monomer, Styrene, 2, and 2-screw (4-methacryloyloxy phenyl) propane, 3-phenoxy-2-hydroxypropyl acrylate, a divinylbenzene, Polymerization nature monomers, such as biphenyl carboxylic-acid vinyl, and dimethyl phthalate, The phthalic ester represented by diethyl phthalate; A dimethyl horse mackerel peat, The aliphatic series dibasic acid esters represented by a dibutyl horse mackerel peat, dimethyl sebacate, and diethyl succinate; Trimethyl phosphate, The orthophosphoric-acid ester represented by triethyl phosphate, triphenyl phosphate, and tricresyl phosphate; Glyceryl triacetate, The acetic ester represented by 2-ethylhexyl acetate; inactive compounds, such as phosphite represented by triphenyl phosphite and dibutyl hydrogen phosphite,

are illustrated. Moreover, the polyethylene glycol or silicone oil whose weight average molecular weight is 10000 or less can also be used.

[0043] Moreover, a non-subtlety particle (the "die sow gel SP series" by DAISO Co., Ltd. etc.), for example, the particle of silica gel, Or an organic particle, for example, JP,10-72510,A, the diallyl phthalate system polymer which may be produced by JP,10-310684,A each official report by the approach of a publication, or "exotic-material series" the latest technique of an ultrafine particle polymer" (CMC —) Soichi Muroi editorial supervision and "PB and 200 series" by Kao Corp. which will have a publication in 1991 Kanebo — the "micro pearl series" by the "theque polymer series" Sekisui fine chemical company, "MR series" by Soken Chemical & Engineering, "MP series", etc. can be used as a viscosity modifier. [ by the shrine "bell pearl series" Sekisui coal chemical product company ] The particle size of these particles usually has [ that what is necessary is just smaller than the thickness of a hologram ] the desirable range of 0.1–20 micrometers.

[0044] The addition of a viscosity controlling agent and a compatibility modifier is 0.5 – 30 weight section extent preferably to a total of 100 weight sections of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B).

[0045] There is work which eliminates the generated radical as an example of thermal polymerization inhibitor, for example, hydroquinone is mentioned for an alpha-methyl-styrene dimer etc. as an example of a chain transfer agent again.

[0046] In order that a solvent may raise film production nature etc. outside viscosity control and compatibility accommodation, it is effective, for example, an acetone, a xylene, toluene, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, etc. are used well. The amount of the solvent used is 0.5 – 1000 weight section extent to a total of 100 weight sections of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B).

[0047] In order to prepare a hologram record ingredient constituent, the thermoplastics (D) of the above-mentioned arbitration addition component, for example, solvent fusibility, an additive, a solvent, etc. are put into organic solvent-proof nature containers, such as a glass beaker, an allyl compound system prepolymer (A), an acrylate (meta) system compound (B) and a photopolymerization initiator (C), and if needed, and the whole is agitated. In this case, in order to promote the dissolution of a solid-state component, this may be heated at about 40–90 degrees C in the range which the denaturation of a constituent does not produce.

[0048] In order to produce a hologram record medium using the hologram record ingredient constituent by this invention, the record medium of the two-layer structure which applies this record ingredient constituent to one side of a substrate, and consists of a substrate, the produced paint film, i.e., the recording layer, is obtained. Moreover, if needed, the shape of a film, the shape of a sheet, and tabular protection material are put on the recording layer on a substrate, and a three-tiered structure object is acquired. It is desirable to use a solvent at the preparation process of a constituent. In this case, a solvent is made to dissolve or suspend an allyl compound system prepolymer (A), an acrylate (meta) system compound (B), and a photopolymerization initiator (C), the obtained solution or suspension is applied on a substrate, after that, a solvent is vaporized and a recording layer is formed. When putting protection material on a recording layer, it is good before protection material covering for an air dried, reduced pressure evaporation, etc. to remove a solvent. A substrate consists of a plastic sheet like a transparent ingredient, for example, a glass plate and a polyethylene terephthalate (it outlines Following PET) plate, a polycarbonate plate, and a polymethylmethacrylate plate etc. optically. The thickness of a substrate is 0.5–10mm preferably. Protection material also consists of a transparent ingredient optically [ it is the same with a substrate and ]. A substrate does not need to be a flat surface and concavo-convex structure may be shown in crookedness, a curve, or a front face. The thickness of protection material is 0.01–10mm preferably. The methods of application are gravure spreading, roll coating spreading, bar coat spreading, etc. It is desirable to apply so that the thickness of the recording layer after solvent removal may be set to 1–100 micrometers.

[0049] In order to record a hologram on a hologram record medium, the usual record approach is employable. That is, the spectrum of the laser light is carried out to two, the body which turns into a photographic subject in a spectrum is irradiated, and a record medium is installed in the location which can catch the interference fringe made in interference with the body light reflected from the body, and the reference beam which is the laser light of the spectrum of another side. In this condition, if a laser light exposure is performed for several minutes from several seconds, the

interference fringe used as a hologram will usually be recorded on a record medium. It expresses with the product of optical reinforcement and irradiation time, and the quantity of light of the laser light to be used is 10 - 10,000 mJ/cm<sup>2</sup> preferably. It is extent. If there is less quantity of light than this range, record is difficult, and since it is in the inclination for the diffraction efficiency of a hologram to fall when this range is exceeded, neither of the cases is desirable.

[0050] Although after treatment, such as development and fixing, is not indispensable after hologram formation, in order to attain stabilization of the formed image, whole surface light exposure and heat-treatment may be performed, and an extant unreacted monomer may be made to postpolymerize.

[0051] Moreover, a hologram can also be copied to the record medium obtained using the record ingredient constituent by this invention. For example, a beam of light is irradiated to a hologram plate [ finishing / record ] from the upper part with a high-pressure mercury lamp in the shape of close as a subject copy at superposition and a subject-copy hologram plate to the protection material front face of the record medium of the above-mentioned three-tiered structure. Light interferes between the reference beam which enters without diffracting to the recording layer of a non-recorded record medium, and the diffracted light (namely, body light) of a subject copy, a holograph is copied on the above-mentioned record medium by this, and a hologram faithful to a subject copy is obtained. Thus, if a good hologram is obtained by the copy method, it will become a corroboration with a hologram producible by interference of laser.

[0052] Even after producing a hologram to the record medium obtained using the record ingredient constituent by this invention, an allyl compound system prepolymer (A) remains as it is in a record medium. Then, it is possible to use this functionally. For example, a substrate can be made to fix the record ingredient constituent by this invention firmly by constituting a substrate from an unsaturated polyester resin and making the partial saturation radical and chemistry target of substrate resin combine the residual allyl group of this prepolymer (A). Thus, by using the function of the residual allyl group of an allyl compound system prepolymer (A), various variations can be given to the material property of a hologram and the hologram which has the physical properties which can be equivalent to various applications is obtained.

[0053]

[Function] although the allyl compound system prepolymer (A) and (meta) the acrylate system compound (B) are dissolving the record ingredient constituent of this invention completely before exposure — a laser light exposure — an acrylate (meta) system compound (B) — photopolymerizing — a macromolecule — izing — just — being alike — it becomes a hologram recording layer.

[0054] That is, if an interference pattern is exposed on the two-layer structure which comes to apply the record ingredient constituent by this invention on a substrate, or the three-tiered structure object which comes to cover protection material on this recording layer, the acrylate system compound (B) which is rich in photopolymerization reactivity in a part with much quantity of light first (meta) will start photopolymerization, and the volumetric shrinkage of that part will be caused. it was generated by this — while it dents, and it passes and a non-polymerization object flows in from a part with little quantity of light, by the phase separation of an allyl compound system prepolymer (A) and an acrylate (meta) system compound (B), an allyl compound system prepolymer (A) is diffused to a part with little quantity of light, spreading diffusion of the acrylate (meta) system compound (B) is carried out to a part with much quantity of light, and the photopolymerization progresses further. On the other hand, in a part with little quantity of light, photopolymerization advances later than a part with much quantity of light for a while. These results, the polymerization object of an acrylate (meta) system compound (B) with a low refractive index piles up a part with much quantity of light, and the polymerization object which contains an allyl compound system prepolymer with a high refractive index (A) in a part with little [ conversely ] quantity of light is accumulated. However, a fluorene (meta) acrylate polymerization object with a high refractive index piles up the part using [ of the quantity of light ] fluorene (meta) acrylate as an acrylate (meta) system compound (B) in many cases, and the polymerization object which contains an allyl compound system prepolymer with a low refractive index (A) in a part with little [ conversely ] quantity of light is accumulated.

[0055] In this way, the interference pattern based on [ distribution / the presentation distribution according to the quantity of light /, i.e. an allyl compound system prepolymer, / (A) ] the difference of a refractive index with many parts in many parts and an acrylate (meta) system compound (B) is

formed as a hologram.

[0056]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, some examples of this invention are given and this invention is explained concretely. However, these examples do not limit this invention.

[0057] Example 11 Michler's-ketone 0.1g and acetone 22g were mixed in ordinary temperature as benzyl 0.3g and photosensitization coloring matter as diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 8g, ethylene glycol dimethacrylate (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester 1G") 2g, and a polymerization initiator, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0058] 2) This constituent was applied so that thickness might be set to 10 micrometers at one side of a 76x26x1.2mm glass substrate, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0059] In the recording layer of this record medium, there was neither phase separation of a polymer and a monomer nor a deposit, and since it was almost close to a solid-state, even if touched by hand, this recording layer did not adhere to a hand and, of course, did not hang down. For this reason, the above-mentioned recording layer was excellent in handling nature, did not have the gap from a substrate, and was easy to carry. Furthermore, this recording layer held fixed thickness.

[0060] 3) Next, 76x26mm and the protection material made from a PET film with a thickness of 10 micrometers were put on the above-mentioned recording layer, and the sensitive plate for hologram record of a three-tiered structure was produced.

[0061] 4) Another hologram plate which has already recorded 70 lines/mm on the protection material front face of this non-recorded sensitive plate (diffraction efficiency: about 60%) Resolution : A beam of light is irradiated from the distance of about 10cm of the upper part in the shape of close as a subject copy in about 2000 [lines/mm] for 1 to 3 minutes at superposition and a subject-copy hologram plate with the high-pressure mercury lamp (it has peak wavelength 365nm, 410nm, and near 430nm, respectively) of 100W. The hologram was copied to the above-mentioned non-recorded sensitive plate. When the illuminance was measured using the measurable illuminometer from 330nm to 490nm, the irradiation ranges from the light source are 3.0 mW/cm<sup>2</sup> at 10cm. They were the following energy. Therefore, even if it continues carrying out record for 10 minutes, energy is 1800 mJ/cm<sup>2</sup>. It became only extent.

[0062] In this way, even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0063] Moreover, even if this copy hologram removed protection material, it maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0064] In this way, it was proved that a hologram was producible by the good hologram having been obtained by the above-mentioned copying method with laser interference.

[0065] Examples 2-81 Except for the point of changing the ratio of a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer and ethylene glycol dimethacrylate as follows, the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 1.

[0066]

A polymer/monomer = 9/1 (example 2) (g/g)

A polymer/monomer = 7/3 (example 3) (g/g)

A polymer/monomer = 6/4 (example 4) (g/g)

A polymer/monomer = 5/5 (example 5) (g/g)

A polymer/monomer = 4/6 (example 6) (g/g)

A polymer/monomer = 3/7 (example 7) (g/g)

A polymer/monomer = 2/8 (example 8) (g/g)

2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0067] Even when each obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0068] Moreover, even if each of these copy holograms removed protection material, they maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was

performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0069] Example 91 Diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (K)") 3.5g, ethylene glycol dimethacrylate (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester 1G") 1.5g, benzyl 0.15g, Michler's-ketone 0.05g, and acetone 11g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0070] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0071] Even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0072] Moreover, even if this copy hologram removed protection material, it maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0073] Example 101 Except for the point of replacing a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer with a diallyl isophthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make, "iso DAPPU"), the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 9.

[0074] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0075] Even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0076] Moreover, even if each of these copy holograms removed protection material, they maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0077] Examples 11-231 Except for the point of replacing a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (K)") with a diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)"), and replacing ethylene glycol dimethacrylate with the following, the record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 9.

[0078] Triethylene glycol dimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester 3G") (example 11)

1,3-butanediol dimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester BG") (example 12)

1,6-hexanedioldimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester HD") (example 13)

Neopentyl glycol dimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester NPG") (example 14)

Tetraethylene glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-200") (example 15)

Nona ethylene glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-400") (example 16)

1,6-hexanediol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-HD") (example 17)

Neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-NPG") (example 18)

Trimethylolpropanetrimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester TMPT") (example 19)

Trimethylolpropane triacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-TMPT") (example 20)

Tetramethylolmethane tetraacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester A-TMMT") (example 21)

Dipentaerythritol hexaacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester ADP-6") (example 22)

9 and 9-screw (4-(2-acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene (the Osaka Gas Co., Ltd. make, BPEFA") (example 23)

2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record of a three-tiered structure was produced, and the hologram was copied to this.

[0079] Even when each obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0080] Moreover, even if each of these copy holograms removed protection material, they maintained the stable image of three months or more for a long period of time. This record was performed by only the refractive-index modulation instead of irregularity of a recording layer, and it was the transparent hologram which does not have almost absorption in a visible region.

[0081] Example 241 Diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 6g, ethylene glycol dimethacrylate (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester 1G") 4g, benzyl 0.5g, Michler's-ketone 0.17g, and acetone 22g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0082] 2) This constituent was applied so that thickness might be set to 10 micrometers at one side of a 50x60x1.5mm glass substrate, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0083] 3) Next, the protection material made from a glass plate of the above and the same size was put on the above-mentioned recording layer, and the sensitive plate for hologram record of a sandwiches-like three-tiered structure was produced.

[0084] 4) Next, the reference beam which irradiated helium-Cd laser light and has been reflected in a photographic subject from the reflecting mirror, and the body light reflected from the body were made to interfere. The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (9 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with helium-Cd laser light, the interference fringe from which either for exposure-time 15 seconds, 30 seconds, 45 seconds, 1 minute, 2 minutes, 5 minutes, and 10 minutes serves as a hologram only by this actuation has recorded on the sensitive plate.

[0085] Actuation of development or fixing was unnecessary. Since the recording layer is sandwiched with the glass plate of two sheets, as for record layer thickness, after exposure is uniform, there is no irregularity between the part to which light hit the recording layer front face strongly, and the part which hit weakly, and record was performed by the refractive-index modulation. In this way, the transparent and bright hologram (940 resolution/mm) which does not have almost absorption in a visible region was obtained. Moreover, the stable image was maintained even if it removed protection material.

[0086] Example 251 Diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 5g, ethylene glycol dimethacrylate (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make, "NK ester 1G") 5g, benzyl 0.5g, Michler's-ketone 0.17g, and acetone 22g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0087] 2) This constituent was applied so that thickness might be set to 10 micrometers at one side of a 50x60x1.5mm glass substrate, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0088] 3) Next, 50x60mm and the protection material made from a PET film with a thickness of 10 micrometers were put on the above-mentioned recording layer, and the sensitive plate for hologram record of a three-tiered structure was produced.

[0089] 4) Next, the reference beam which irradiated helium-Cd laser light and has been reflected in a photographic subject from the reflecting mirror, and the body light reflected from the body were made to interfere. The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (9 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with helium-Cd laser light, the interference fringe from which either for exposure-time 15 seconds, 30 seconds, 45 seconds, 1 minute, 2 minutes, 5 minutes, and 10 minutes serves as a hologram only by this actuation has recorded on the sensitive plate.

[0090] Actuation of development or fixing was unnecessary. Since the recording layer is sandwiched by the glass substrate and the protection material made from a PET film, as for record

layer thickness, after exposure is uniform, there is no irregularity between the part to which light hit the recording layer front face strongly, and the part which hit weakly, and record was performed by the refractive-index modulation. In this way, the transparent and bright hologram (940 resolution/mm) which does not have almost absorption in a visible region was obtained. Moreover, the stable image was maintained even if it removed protection material.

[0091] Example 261 The record ingredient constituent was prepared by performing the same actuation as 1 of an example 1.

[0092] 2) This constituent was applied so that thickness might be set to 10 micrometers at one side of a 50x60x1.5mm glass substrate, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0093] 3) Next, the protection material made from a glass plate of the above and the same size was put on the above-mentioned recording layer, and the sensitive plate for hologram record of a sandwiches-like three-tiered structure was produced.

[0094] 4) Next, the reference beam which irradiated helium-Cd laser light and has been reflected in a photographic subject from the reflecting mirror, and the body light reflected from the body were made to interfere. The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (10 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with helium-Cd laser light, the interference fringe used as a hologram has recorded on the sensitive plate in several minutes only by this actuation.

[0095] Actuation of development or fixing was unnecessary. Since the recording layer is sandwiched with the glass plate of two sheets, as for record layer thickness, after exposure is uniform, there is no irregularity between the part to which light hit the recording layer front face strongly, and the part which hit weakly, and record was performed by the refractive-index modulation. In this way, the transparent and bright hologram (60% of diffraction efficiency, 2000 or more resolution/mm) which does not have almost absorption in a visible region was obtained. Moreover, the stable image was maintained even if it removed protection material.

[0096] The propriety of the copy performed using the record ingredient constituent and this which were obtained in the examples 1-23 is collectively shown in Table 1 and 2.

[0097]

[Table 1]

| 実施例 | ポリマー(g) | モノマー(g) | ペンジル(g) | ミヒラーケトン(g) | アセトン(g) | 複写 |
|-----|---------|---------|---------|------------|---------|----|
| 1   | 8       | 2       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 2   | 9       | 1       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 3   | 7       | 3       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 4   | 6       | 4       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 5   | 5       | 5       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 6   | 4       | 6       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 7   | 3       | 7       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 8   | 2       | 8       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |

ポリマー：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

モノマー：エチレングリコールジメタクリレート

[0098]

[Table 2]

| 実施例 | ポリマー   | モノマー                                 | 複写 |
|-----|--------|--------------------------------------|----|
| 9   | ポリマー 1 | エチレンジグリコールジメタクリレート                   | 可  |
| 10  | ポリマー 2 | エチレンジグリコールジメタクリレート                   | 可  |
| 11  | ポリマー 3 | トリエチレンジグリコールジメタクリレート                 | 可  |
| 12  | ポリマー 3 | 1,3-ブタンジオールジメタクリレート                  | 可  |
| 13  | ポリマー 3 | 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート                 | 可  |
| 14  | ポリマー 3 | ネオペンチルグリコールジメタクリレート                  | 可  |
| 15  | ポリマー 3 | テトラエチレンジグリコールジアクリレート                 | 可  |
| 16  | ポリマー 3 | ノナエチレンジグリコールジアクリレート                  | 可  |
| 17  | ポリマー 3 | 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート                  | 可  |
| 18  | ポリマー 3 | ネオペンチルグリコールジアクリレート                   | 可  |
| 19  | ポリマー 3 | トリメチロールプロパントリメタクリレート                 | 可  |
| 20  | ポリマー 3 | トリメチロールプロパントリアクリレート                  | 可  |
| 21  | ポリマー 3 | テトラメチロールメタンテトラアクリレート                 | 可  |
| 22  | ポリマー 3 | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート                 | 可  |
| 23  | ポリマー 3 | 9,9-ビス(4-(2-アタリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン | 可  |

ポリマー 1 : ジアリルオルソフタレートプレポリマー (ダイソーダップ、タイプ K)

ポリマー 2 : ジアリルイソフタレートプレポリマー (イソダップ)

ポリマー 3 : ジアリルオルソフタレートプレポリマー (ダイソーダップ、タイプ A)

[0099] Examples 27-361 Diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 2g, acrylate monomer 3g shown in Table 3 (meta), benzyl 0.25g, Michler's-ketone 0.085g, and acetone 3.5g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0100] 2) Optimum dose was applied to one side of a 60x60x1.3mm glass substrate for this constituent, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0101] 3) Next, it covered with the PET film with a thickness of 20 micrometers cut 1mmx60mm in the shape of a strip of paper on the above-mentioned recording layer, the protection material made from a glass plate of the above and the same size was put on this, and the sensitive plate for hologram record of a sandwiches-like three-tiered structure was produced.

[0102] 4) Next, it was made to interfere with body light and a reference beam using helium-Cd laser. The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (2.5 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with helium-Cd laser light, the interference fringe used as a hologram has recorded on the sensitive plate.

[0103] The result of the measurement of diffraction efficiency performed using the record ingredient constituent and this which were obtained in the examples 27-36 is collectively shown in Table 3.

[0104]

[Table 3]



| 実施例 | ポリマー  | モノマー                 | 露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 回折効率 (%) |
|-----|-------|----------------------|---------------------------|----------|
| 27  | ポリマー3 | エチレングリコールジメタクリレート    | 400                       | 50       |
| 28  | ポリマー3 | テトラエチレングリコールジメタクリレート | 250                       | 92       |
| 29  | ポリマー3 | ノナエチレングリコールジメタクリレート  | 300                       | 89       |
| 30  | ポリマー3 | ネオペンチルグリコールジアクリレート   | 300                       | 90       |
| 31  | ポリマー3 | ノナエチレングリコールジアクリレート   | 175                       | 83       |
| 32  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリメタクリレート | 400                       | 56       |
| 33  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリアクリレート  | 100                       | 91       |
| 34  | ポリマー3 | テトラメチロールメタンtriaクリレート | 300                       | 82       |
| 35  | ポリマー3 | テトラメチロールメタンテトラアクリレート | 40                        | 81       |
| 36  | ポリマー3 | リベンタエリスリトールヘキサアクリレート | 250                       | 74       |

ポリマー3：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

[0105] an example 371 diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make —) "die sow DAPPU and Type A" 2g and neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) as "NK ester A-NPG" 3g and a polymerization initiator — a 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.005g, and acetone 4g were mixed in ordinary temperature as 1.75g and photosensitization coloring matter, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0106] 2) Optimum dose was applied to one side of a 60x60x1.3mm glass substrate for this constituent, the acetone was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0107] 3) Next, it covered with the PET film with a thickness of 20 micrometers cut 1mmx60mm in the shape of a strip of paper on the above-mentioned recording layer, the protection material made from a glass plate of the above and the same size was put on this, and the sensitive plate for hologram record of a sandwiches-like three-tiered structure was produced.

[0108] 4) Next, it was made to interfere with body light and a reference beam using Ar laser (wavelength of 488nm). The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (20 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with Ar laser light, the interference fringe used as a hologram has recorded on the sensitive plate.

[0109] The obtained hologram is light exposure 100 mJ/cm<sup>2</sup>. It was the thing of 89% of diffraction efficiency.

[0110] an example 381 diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make —) "die sow DAPPU and Type A" —g [2.3], 9, and 9-screw (4-(2-acryloyl oxyethoxy) phenyl) fluorene (the Osaka Gas Co., Ltd. make —) "BPEFA" 1.8g, biphenyl carboxylic-acid vinyl (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. make) 0.9g, a 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 1.75g, 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.005g, and tetrahydrofuran 4g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0111] 2) Optimum dose was applied to one side of a 60x60x1.3mm glass substrate for this constituent, the tetrahydrofuran was removed from the spreading layer under reduced pressure, and the record medium of the two-layer structure which consists of a substrate and a recording layer was produced.

[0112] 3) Next, it covered with the PET film with a thickness of 20 micrometers cut 1mmx60mm in the shape of a strip of paper on the above-mentioned recording layer, the protection material made from a glass plate of the above and the same size was put, and the sensitive plate for hologram

record of a sandwiches-like three-tiered structure was produced.

[0113] 4) Next, it was made to interfere with body light and a reference beam using Ar laser (wavelength of 488nm). The sensitive plate for hologram record of the above-mentioned three-tiered structure was installed in the location which can catch the striped pattern formed of this interference. In this condition, when predetermined time exposure (2 mW/cm<sup>2</sup>) of the sensitive plate was carried out with Ar laser light, the interference fringe used as a hologram has recorded on the sensitive plate.

[0114] The obtained hologram is light exposure 40 mJ/cm<sup>2</sup>. It was 47% of diffraction efficiency.

[0115] an example 391 triallyl isocyanurate prepolymer (the Nippon Kasei Chemical Co., Ltd. make —) "TAIKU prepolymer" 2.3g and neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) "NK ester A-NPG" — ag [ 2.7 ], 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 1.75g, 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.02g, and acetone 4g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0116] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 38, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was obtained.

[0117] The obtained hologram is light exposure 50 mJ/cm<sup>2</sup> and 100 mJ/cm<sup>2</sup>. And 200 mJ/cm<sup>2</sup> Each could be recorded and it was the thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0118] Example 401 Diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 5.5g was melted to acetone 27.5ml. It is 0.1Ns to phenyltrimethoxysilane 4.5g prepared separately. 0.41g of HCl water solutions was melted, the above-mentioned acetone solution was mixed in the obtained solution, and it stirred at 20 degrees C for 1 hour. In oven, the temperature up of this solution was carried out with the programming rate of 10 degrees C per hour from 20 degrees C to 80 degrees C, it was left for about three days at 80 degrees C, a solvent, the methanol which carries out a byproduction, and water were removed, and the diallyl-phthalate-resin-inorganic compound transparence homogeneous substance transparent as a product was obtained.

[0119] 2) 2.5g of this product, and neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) "NK ester A-NPG" — ag [ 2.5 ], 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 1.75g, 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.005g, and acetone 4g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0120] 3) -5 By performing the same actuation as 2-4 of an example 38, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was obtained.

[0121] The obtained hologram is light exposure 50 mJ/cm<sup>2</sup> and 100 mJ/cm<sup>2</sup>. And 150 mJ/cm<sup>2</sup> Each could be recorded and it was the thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0122] Example 411 Azobisisobutyronitril 0.02g was melted to acetone 30ml as diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 3g, thiophenol (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. make, "TP") 1g, and a catalyst. What flowed back this solution at 70 degrees C for 2 hours was put into methanol 200g which melted hydroquinone 0.1g, and the product which the thiol added to the diaryl orthochromatic phthalate prepolymer was obtained.

[0123] 2) 2.5g of this product, and neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) "NK ester A-NPG" — ag [ 2.5 ], 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 1.75g, 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.005g, and acetone 4g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0124] 3) -5 By performing the same actuation as 2-4 of an example 38, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was obtained.

[0125] The obtained hologram is light exposure 50 mJ/cm<sup>2</sup> and 100 mJ/cm<sup>2</sup>. And 150 mJ/cm<sup>2</sup> Each could be recorded and it was the thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0126] Example 421 It melted to diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (DAISO Co., Ltd. make, "die sow DAPPU, Type (A)") 10g and 300ml of carbon tetrachlorides. It dropped 30ml of one drop of bromine at a time over about 1 hour, stirring this solution below 5 degrees C. The product

by which this solution was put into methanol 1000g which melted hydroquinone 0.1g, and the bromine added it to the diaryl orthochromatic phthalate prepolymer which deposits was obtained. [0127] 2) 2.5g of this product, and neopentyl glycol diacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) "NK ester A-NPG" — ag [ 2.5 ], 3, 3', 4, and 4'-tetrapod (tert-butylperoxy carbonyl) benzophenone (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make —) "BTTB-25" 1.75g, 3, 3'-carbonyl screw [7-(diethylamino) coumarin] (green chemistry company make, "BC") 0.005g, and acetone 4g were mixed in ordinary temperature, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0128] 3) -5 By performing the same actuation as 2-4 of an example 38, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was obtained.

[0129] The obtained hologram is light exposure 50 mJ/cm<sup>2</sup> and 100 mJ/cm<sup>2</sup>. And 150 mJ/cm<sup>2</sup> Each could be recorded and it was the thing of about 30% of diffraction efficiency.

[0130] In the example 42, actuation of development or fixing was unnecessary from the example 27. Since the recording layer is sandwiched with the glass plate of two sheets, as for record layer thickness, after exposure is uniform, there is no irregularity between the part to which light hit the recording layer front face strongly, and the part which hit weakly, and record was performed by the refractive-index modulation. In this way, the transparent and bright hologram which does not have almost absorption in a visible region was obtained. Moreover, the stable image was maintained even if it removed protection material.

[0131] an example 431 diaryl orthochromatic phthalate prepolymer (the DAISO Co., Ltd. make —) "die sow DAPPU and Type A" 8.5g and ethylene glycol dimethacrylate (the Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make —) as the thermoplastics of "NK ester 1G" 10g and solvent fusibility — polyarylate (the Unitika, Ltd. make —) "U-100" Michler's-ketone 0.2g and 20g of methylene chlorides were mixed in ordinary temperature as benzyl 0.6g and photosensitization coloring matter as 1.5g and a polymerization initiator, and the record ingredient constituent which consists of these components was prepared.

[0132] 2) -4 By performing the same actuation as 2-4 of an example 1, the sensitive plate for hologram record was produced and the hologram was copied to this.

[0133] Even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 35% of diffraction efficiency.

[0134] operating it like an example 43 except for the point using poly ape phone (Amoco polymer company make, "YUDERU P-1700") 1.5g as thermoplastics of example 44 solvent fusibility — a record ingredient constituent — subsequently the sensitive plate for hologram record was produced, and the hologram was copied to this.

[0135] Even when the obtained replica did not have coloring and had no actuation of development or fixing, it was the bright thing of about 35% of diffraction efficiency.

[0136]

[Effect of the Invention] Since it is almost close to a solid-state and the hologram record ingredient constituent by this invention does not need the heat-treatment for solidification of a fluid constituent like elegance before, it can facilitate the film production actuation in production of a hologram record medium, and its workability is good.

[0137] Moreover, since it is above almost close to a solid-state, the recording layer obtained from the hologram record ingredient constituent of this invention is excellent in handling nature, such as not adhering to a hand and not polluting a hand, even if it touches by hand. In addition, since a recording layer does not hang down and there is also no gap from a substrate even if it leans this, the record medium possessing this recording layer is easy to carry.

[0138] And the record medium after hologram record has high transparency, since both the allyl compound system prepolymer (A) and the polymer of an acrylate (meta) system compound (B) exist as sufficient high molecular weight object, it is excellent in stability, and it does not have the fault to which both are re-spread and record becomes indistinct. Therefore, neither the development for stabilization of a record image nor actuation of fixing is indispensable, and can produce a hologram on real time.

[0139] Thus, the hologram record ingredient constituent which can cancel the complicatedness of the film production actuation which is the trouble of elegance conventionally can be offered, demonstrating engine performance, such as good transparency which is the demand characteristics of a hologram, diffraction efficiency, and resolution, conventionally like elegance according to this invention.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-109360

(P2001-109360A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テマコード* (参考)     |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 3 H 1/02              |       | G 0 3 H 1/02   | 2 H 0 2 5       |
| C 0 8 F 290/00            |       | C 0 8 F 290/00 | 2 K 0 0 8       |
| G 0 3 F 7/004             | 5 2 1 | G 0 3 F 7/004  | 5 2 1 4 J 0 2 7 |
| 7/027                     | 5 0 2 | 7/027          | 5 0 2           |
|                           | 5 1 1 |                | 5 1 1           |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

|              |                        |                |  |
|--------------|------------------------|----------------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平11-225446           | (71) 出願人       | 000001144<br>工業技術院長<br>東京都千代田区霞が関1丁目3番1号     |
| (22) 出願日     | 平成11年8月9日 (1999.8.9)   | (74) 上記1名の復代理人 | 100060874<br>弁理士 岸本 瑛之助 (外5名)                |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-227818           | (71) 出願人       | 000108993<br>ダイソー株式会社<br>大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 |
| (32) 優先日     | 平成10年8月12日 (1998.8.12) | (71) 出願人       | 598109017<br>市橋 太一<br>大阪府豊能郡豊能町光風台3丁目3番16号   |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               |                |  |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-216446           |                |  |
| (32) 優先日     | 平成11年7月30日 (1999.7.30) |                |  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               |                |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料組成物、ホログラム記録媒体およびその製造法

## (57) 【要約】

【課題】 ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供する。

【解決手段】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマーA、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物B、および光重合開始剤Cからなるホログラム記録材料組成物である。アリル系プレポリマーAと(メタ)アクリレート系化合物Bは、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上、好ましくは0.01以上になるように選択される。アリル系プレポリマーAと(メタ)アクリレート系化合物Bの重量比A:Bは、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは10:90~90:10である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系ブレポリマー(A)、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)を含み、かつ、アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上になるように選択されることを特徴とするホログラム記録材料組成物。

【請求項2】 アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.01以上になるように選択される請求項1記載のホログラム記録材料組成物。

【請求項3】 アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が、(A):(B)=5:95~95:5である請求項1または2記載の記録材料組成物。

【請求項4】 アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が、(A):(B)=10:90~90:10である請求項3記載の記録材料組成物。

【請求項5】 更に、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)を、アリル系ブレポリマー(A)に対し(A):(D)=80:20~100:0の重量割合で含む請求項1~4のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項6】 アリル系ブレポリマー(A)が、アリル系モノマーの単独重合体、もしくは、同モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体である請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項7】 アリル系モノマーが、ジアリルフタレート系モノマーである請求項6記載の記録材料組成物。

【請求項8】 アリル系ブレポリマー(A)が、ジアリルフタレート系モノマーおよび/またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、ゾルーゲル法により脱水縮合することにより得られる有機無機複合透明均質体である請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項9】 アリル系ブレポリマー(A)が、主鎖にチオエーテル基および/またはハロゲン原子が結合したものである請求項1~5のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項10】 アリル系ブレポリマー(A)が、ジアリルフタレート系ブレポリマーである請求項1~9のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項11】 ジアリルフタレート系ブレポリマーが、ジアリルオルソフタレートブレポリマー、ジアリルイソフタレートブレポリマーおよびジアリルテレフタレートブレポリマーからなる群より選ばれるブレポリマーもしくはその2以上の組合せである請求項10記載の

記録材料組成物。

【請求項12】 アリル系ブレポリマー(A)の分子量が10000~100000である請求項1~11のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項13】 (メタ)アクリレート系化合物(B)の重合性不飽和基数が1~6であり、かつ、分子量が2000以下である請求項1~12のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項14】 (メタ)アクリレート系化合物(B)がジ(メタ)アクリレートである請求項1~13のうちいずれか1項記載の記録材料組成物。

【請求項15】 請求項1~14のうちいずれか1項記載のホログラム記録材料組成物からなる記録層が基板上に形成されてなるホログラム記録媒体。

【請求項16】 請求項15記載のホログラム記録媒体を製造するに当たり、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系ブレポリマー(A)、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)、場合によっては溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成するホログラム記録媒体の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なホログラム記録材料組成物、特にホログラム記録媒体を作製する際に製膜操作が容易なホログラム記録材料組成物に関し、さらにこれから得られたホログラム記録媒体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラムはレーザーの可干渉性光の干渉パターンを感光材料などに記録したものであり、多機能を持つことから光学素子、立体画像ディスプレイ、干渉計測、画像・情報処理など多岐に亘って利用されている。

【0003】従来の代表的なホログラム記録材料組成物としては、重クロム酸ゼラチン感光材料や、漂白処理した銀塩感光材料が知られている(例えば「ディスプレイホログラフィーハンドブック」、第66-67頁、暁印書館(1985)。「光工学ハンドブック」、第351-353頁、朝倉書店(1986))。

【0004】しかし、重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を持ち、また漂白処理した銀塩感光材料は高い感度を持つものの、これらはいずれもホログラム作製時の処理が複雑で、特に湿式現像処理が要求されるという欠点があった。

【0005】かかる欠点を克服する感光材料として、光重合性モノマーを含むホログラム記録材料組成物が提案されている。これは、干渉パターンの光量の多い部分で

10

20

30

40

50

光重合性モノマーを光重合することによってその部分の屈折率変調を起こしてホログラムを記録するものである。例えば、光重合性モノマーとしてのシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよび光重合開始剤を主成分として含む光重合型記録材料、または、光重合性モノマーとしてのブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートと、重合に関与しない不活性成分としての1-フェニルナフタレンおよび光開始剤を主成分とした光重合型記録材料が挙げられる（アプライド・オブティック（Appl. Opt.）、15巻、534頁（1976））。しかし、これらの材料は液状であるために、ホログラム記録中に2枚の表面材間で組成物の流動が起こり、良好な記録の妨げとなっていた。また、ホログラム記録後においても、光量の少ない部分は未反応モノマーとして残り、改めて全面露光の処理を行うことで記録を安定化させる必要があった。

【0006】ところで、特開平3-36582号公報および特開平3-249685号公報には、重合反応性と得られたポリマーの屈折率とを異にするアリルモノマーとアクリルモノマーを主成分として含むホログラム記録材料組成物が記載されている。この組成物は、2枚の表面材の間に注入した後、加熱処理を行うことにより、組成物の流動性を抑え、上記諸問題を解決するというものである。

【0007】しかしながら、これらのホログラム記録材料組成物は、これを2枚の表面材の間に固定化するのに上述の如く加熱処理を必要とするものであり、そのため製膜操作が煩雑なものとなる難点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、上述した従来品の問題点である製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、下記の新規なホログラム記録材料組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明によるホログラム記録材料組成物は、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するアリル系プレポリマー（A）、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ有する（メタ）アクリレート系化合物（B）、および光重合開始剤（C）を含み、かつ、アリル系プレポリマー（A）と（メタ）アクリレート系化合物（B）が、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上になるように選択されることを特徴とするものである。

【0011】本発明で用いられるアリル系プレポリマー（A）は、分子内にアリル基を少なくとも1つ有するブ

レポリマーであり、その代表例はジアリルフタレート系プレポリマーである。アリル系プレポリマー（A）は、アリル系モノマーの単独重合体であるほか、同モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体であってもよい。ジアリルフタレート系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物が例示される。この共重合体においては、通常、ジアリルフタレート系構成単位が主体をなす。ジアリルフタレート系プレポリマーの原料ジアリルフタレート系モノマーは、ジアリルオルソフタレートモノマー、ジアリルイソフタレートモノマー、ジアリルテレフタレートモノマーよりなる群から選ばれた化合物もしくはその2以上の組合わせである。ジアリルフタレート系モノマーの単独重合によってジアリルフタレート系プレポリマーを得るには、例えば特公昭35-16035号公報に記載の公知の重合反応を行えばよい。また、ジアリルフタレート系モノマーを主体として、ジアリルフタレート系モノマーと、同モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合によってジアリルフタレート系プレポリマーを得るには、例えば工業化学雑誌、第70巻、第3号、第360～364頁（1967年）に記載の公知の重合反応を行えばよい。本発明で用いられるアリル系プレポリマー（A）としては、単独重合体であるジアリルオルソフタレートプレポリマー例えばダイソー社製の「ダイソーダップ」（登録商標）、ジアリルイソフタレートプレポリマー例えばダイソー社製の「イソダップ」（登録商標）、ジアリルテレフタレートプレポリマーが好ましい。ジアリルテレフタレートプレポリマーは、その変性物例えばダイソー社製の「ダブレン」（登録商標）であってもよい。

【0012】さらに、アリル系プレポリマー（A）は、ジアリルフタレート系モノマーおよび／またはジアリルフタレート系ポリマーの存在下で、下記一般式で表されるように、金属原子、芳香環を有する基、および加水分解性基を有する金属アルコキシドを、例えばゾルゲル法により脱水縮合することにより得られる金属酸化物ポリマーである有機無機複合透明均質体であってもよい（WO99/14274号参照）。

【0013】金属アルコキシドは、一般式

$X_m \cdot M(Ar)_n \cdot R^2_p$

で表される物質である。

【0014】〔式中、Xは一般式 $R^1-O$ （ $R^1$ は1価の有機基）で表されるアルコキシル基、Mはケイ素、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウムおよびアルミニウムからなる群から選択される金属原子、Arは芳香環を有する基、 $R^2$ は1価の有機基、mおよびnは1以上の数、pは0以上の数（但しm+n+pは金属原子Mの価数）である。〕

【0015】4価の金属原子（Si、Ti、ZrまたはGe）を有する金属アルコキシドの具体例としては下記

のものが挙げられる。

【0016】 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OPh})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{CH}_3\text{NO})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{MPh})_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Ph})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NPh})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{PPh})$ 、 $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})$ 、 $(\text{CH}_3\text{NO})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{OPh})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})$ 、 $(\text{CH}_3\text{NO})_2\text{MPh}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{NPh})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph})$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Ph})$ 、 $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Ph})$ 。

【0017】金属アルコキシドとしては $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{MPh}_2$ などのフェニルアルコキシシランが好ましく、そのうちフェニルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0018】アルミニウムアルコキシドの好ましい例としては下記のものが挙げられる。

【0019】 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{AlPh}_2$ 。

【0020】アリル系ブレポリマー(A)は、また、主鎖にチオエーテル基および/またはハロゲン原子が結合したものであってもよい。チオエーテル基および/またはハロゲン原子の導入はアリル系モノマーの重合系にチオール化合物および/またはハロゲンを添加する方法や、アリル系ブレポリマー(A)にチオール化合物および/またはハロゲンを付加反応させる方法などによって行われる。チオエーテル基の導入に用いられるチオール化合物としては、チオフェノール、2-クロロチオフェノール、4-クロロチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、4-メルカプトフェノールなどの

チオフェノール類；4,4'-チオジベンゼンチオールなどのジチオール類；n-ブチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタンなどの脂肪族系チオール類が例示される。また、ハロゲン原子の導入に用いられるハロゲンとしては臭素、塩素が例示される。

【0021】上記アリル系モノマー単独重合体もしくは共重合体、上記有機無機複合透明均質体、およびチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系ブレポリマーの例示物は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。また、上記アリル系モノマー単独重合体もしくは共重合体に上記有機無機複合透明均質体および/またはチオエーテル基(ハロゲン)含有アリル系ブレポリマーを組み合わせで用いてもよい。

【0022】ジアリルフタレート系ブレポリマーは、軟化温度が50~110℃、ウイス(Wijs)法測定によるヨウ素価が50~95、メチルエチルケトン50重量%溶液粘度(30℃)が50~300センチポイズおよびGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)法で測定したポリスチレン換算平均分子量が10000~100000、好ましくは30000~60000である後重合可能なブレポリマーであることが特に好ましい。

【0023】本発明で用いられる(メタ)アクリレート系化合物(B)は、(メタ)アクリル基のような重合性不飽和基を分子内に少なくとも1つ有するものであって、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物、もしくはその2量体、3量体などのオリゴマーである。(メタ)アクリレート系化合物(B)はフルオレン(メタ)アクリレートであってもよい。一般に(メタ)アクリレート系化合物(B)の重合体の屈折率はアリル系ブレポリマー(A)のそれぞれより小さい。ただし、フルオレン(メタ)アクリレートの重合体は、アリル系ブレポリマー(A)の屈折率より大きい値の屈折率を有する。(メタ)アクリレート系化合物(B)は分子内に重合性不飽和基を少なくとも1つ、好ましくは1つ~6つ有する。(メタ)アクリレート系化合物(B)の分子量は好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下である。(メタ)アクリレート系化合物(B)は、作製したホログラムの屈折率変調の大きさ、用途などに応じて選択される。

【0024】以下、(メタ)アクリレート系化合物(B)を例示する。モノ(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレ-



ト、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、n-ブトキシエチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートなどが挙げられる。また、ジ(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレートなどが挙げられる。トリ(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどが挙げられる。テトラ(メタ)アクリレートとしては、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアク

リレートなどが挙げられる。ヘキサ(メタ)アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0025】上記オリゴマーとしては、(メタ)アクリル酸を1価または多価アルコールとエステル化することにより得られる化合物の2量体または3量体が特に好ましい。

【0026】フルオレン(メタ)アクリレートとしては、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシメトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(メタ)アクリロイロキシフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

【0027】これら例示化合物はいずれも単独で用いても2以上の組合わせで用いてもよい。

【0028】(メタ)アクリレート系化合物(B)としては、ジ(メタ)アクリレート系が好ましく、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート(n=14)、9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレンが特に好ましい。

【0029】本発明によるホログラム記録材料組成物において、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)は、前者の屈折率と後者の重合体の屈折率との差が0.005以上、好ましくは0.01以上になるように選択される。この差が0.005未満であると、ホログラムの形成は実質的に不可能である。この差は最大でも1.0程度である。

【0030】また、本発明によるホログラム記録材料組成物はほぼ固体に近く取り扱い性に優れたものである。特に、アリル系プレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重量比が(A):(B)=5:95~95:5である組成物は一層固体に近く取り扱い容易なものである。重量比(A):(B)はより好ましくは10:90~90:10であり、最も好ましくは20:80~80:20である。

【0031】本発明組成物における光重合開始剤(C)としては、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515,488nm)、He-Cd(波長442nm)などのレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが好適に用いられる。このような光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物単独、カルボニル化合物と光増感色素の組み合わせなどが好ましく使用される。また、アミン化合物と光増感色素の組み合わせ、ボレート化合物と光増感色素の組み合わせも光重合開始剤として有効である。

【0032】上記カルボニル化合物としては、例えばベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどが例示できる。

【0033】光増感色素としては、ミヒラクトン、アクリジンイエロー、メロシアニン、メチレンブルー、カンファーキノン、エオシン、脱カルボキシル化ローズベンガルなどが好適に使用される。光増感色素は、可視領域の光に吸収を示すものであればよく、上記以外に、例えば、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、フタロシアニン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、アクリジン誘導体、ボルフィリン誘導体、クマリン誘導体、キノロン誘導体、スチルベン誘導体、オキサジン誘導体、チアジン系色素なども使用可能であり、更には「色素ハンドブック」（大河原信他編、講談社、1986年）、「機能性色素の化学」（大河原信他編、シーエムシー、1983年）、「特殊機能材料」（池森忠三郎他編、シーエムシー、1986年）に記載される光増感色素も用いることができる。これらは単独で用いても2以上の組み合わせで用いてもよい。

【0034】上記アミン化合物としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノ安息香酸などが例示できる。

【0035】上記ボレート化合物としては、トリフェニル-n-ブチルボレートなどが例示できる。

【0036】カルボニル化合物-光増感色素の組み合わせの具体例としては、ベンジルーミヒラクトン、ベンジルーアクリジンイエローなどが挙げられる。また、アミン化合物と組み合わせる光増感色素としては、脱カルボキシル化ローズベンガルが好ましい。ボレート化合物と組み合わせる光増感色素としては、シアニン類、イソシアニン類、ブソイドシアニン類などのシアニン系色素が好ましい。

【0037】本発明組成物における光重合開始剤（C）の添加量は、カルボニル化合物を使用する場合は、アリル系ブレポリマー（A）と（メタ）アクリレート系化合物（B）の合計100重量部に対して、通常0.1～15重量%、好ましくは0.3～3重量%程度である。また、カルボニル化合物、アミン化合物またはボレート化合物に光増感色素を組み合わせる場合は、上記化合物と光増感色素の合計が、アリル系ブレポリマー（A）と（メタ）アクリレート系化合物（B）の合計100重量部に対してそれぞれ通常0.1～15重量%、好ましくは0.3～3重量%程度使用される。

【0038】本発明によるホログラム記録材料組成物は、アリル系ブレポリマー（A）、（メタ）アクリレート系化合物（B）、および光重合開始剤（C）に、更に溶媒可溶性の熱可塑性樹脂（D）を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂（D）の重量割合は、アリル系ブレポリマー（A）に対し（A）：（D）=80：20～100：0、好ましくは85：15～100：0である。溶媒可

溶性の熱可塑性樹脂（D）としては、屈折率1.300～1.800のものが好ましく用いられ、具体的には、ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮重合合物、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂、分子内に-SO<sub>2</sub>-基を有する樹脂、ポリ塩化ビニリデン、およびエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの少なくとも1種類を重合してなる単独重合体または共重合体が好ましい。これらの重合体は、それぞれ単独で用いても2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

【0039】ジフェノール化合物とジカルボン酸化合物の縮重合合物の例としてはポリアリレートが挙げられ、分子内に炭酸エステル基を有する樹脂の例としてはポリカーボネートが挙げられ、分子内に-SO<sub>2</sub>-基を有する樹脂の例としては、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンが挙げられ、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーの単独重合体または共重合体の例としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテン、環状オレフィンの重合体、環状オレフィンとエチレンの共重合体などが挙げられる。

【0040】良好な回折効率を得るためには、ポリアリレート、ポリサルホンが好ましく用いられる。

【0041】本発明によるホログラム記録材料組成物は、必要に応じて、粘度調整剤、相溶性調節剤、熱重合禁止剤、連鎖移動剤などの添加剤や、溶剤などを含むことができる。

【0042】粘度調整剤および相溶性調節剤としては、ジアリルフタレート系モノマー、スチレン、2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロパン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジビニルベンゼン、ビフェニルカルボン酸ビニルなどの重合性モノマーや、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートに代表されるフタル酸エステル類；ジメチルアジベート、ジブチルアジベート、ジメチルセバケート、ジエチルサクシネートに代表される脂肪族二塩基酸エステル類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートに代表される正リン酸エステル類；グリセリルトリアセテート、2-エチルヘキシルアセテートに代表される酢酸エステル類；トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイトに代表される亜リン酸エステル類などの不活性化化合物が例示される。また、重量平均分子量が10000以下であるポリエチレングリコールもしくはシリコンオイルを用いることもできる。

【0043】また、無機微粒子、例えばシリカゲルの微粒子（ダイソー社製「ダイソーゲルSPシリーズ」など）や、または有機微粒子、例えば特開平10-72510、特開平10-310684各公報に記載の方法で作製され得るジアリルフタレート系ポリマー、若しくは「新材料シリーズ「超微粒子ポリマーの最先端技術」」

(シーエムシー、室井宗一監修、1991年)に記載のある花王社製「PB、200シリーズ」、鐘紡社製「ベルパールシリーズ」、積水化成製品社製「テクポリマーシリーズ」、積水ファインケミカル社製「マイクロパールシリーズ」、綜研化学社製「MRシリーズ」「MPシリーズ」なども粘度調整剤として使用できる。これら微粒子の粒径はホログラムの膜厚よりも小さければよく、通常は0.1~20 $\mu$ mの範囲が好ましい。

【0044】粘度調整剤および相溶性調節剤の添加量は、アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対して好ましくは0.5~30重量部程度である。

【0045】熱重合禁止剤の例としては、生成したラジカルを消去する働きのある、例えば、ハイドロキノンが、また、連鎖移動剤の例としては、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

【0046】溶剤は、粘度調整、相溶性調節の外、製膜性などを向上させるために有効であり、例えば、アセトン、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどがよく用いられる。溶剤の使用量は、アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の合計100重量部に対して0.5~100重量部程度である。

【0047】ホログラム記録材料組成物を調製するには、例えばアリル系ブレポリマー(A)、(メタ)アクリレート系化合物(B)および光重合開始剤(C)と、必要に応じて上記任意付加成分、例えば溶媒可溶性の熱可塑性樹脂(D)、添加剤、溶媒等をガラスビーカーなどの耐有機溶剤性容器に入れて、全体を攪拌する。この場合、固体成分の溶解を促進するために、組成物の変性が生じない範囲で、これを例えば40~90 $^{\circ}$ C程度に加熱してもよい。

【0048】本発明によるホログラム記録材料組成物を用いてホログラム記録媒体を作製するには、同記録材料組成物を基板の片面に塗布し、生じた塗膜すなわち記録層と基板とからなる2層構造の記録媒体を得る。また、必要に応じて、基板上の記録層の上にフィルム状、シート状ないしは板状の保護材を被せて3層構造体を得る。組成物の調製工程で溶媒を用いることが好ましい。この場合、アリル系ブレポリマー(A)、(メタ)アクリレート系化合物(B)、および光重合開始剤(C)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成する。記録層に保護材を被せる場合は、保護材被覆の前に溶媒を風乾や減圧蒸発などによって除去しておくのがよい。基板は光学的に透明な材料、例えばガラス板やポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記する)板、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板のようなプラスチック板などからなる。基板の厚みは好ましくは0.5~10mmである。保護材も基板と同じ

く光学的に透明な材料からなる。基板は平面である必要はなく屈曲や湾曲あるいは表面に凹凸構造のあるものでもよい。保護材の厚みは好ましくは0.01~10mmである。塗布方法はグラビア塗布、ロールコーティング塗布、バーコート塗布などである。溶媒除去後の記録層の厚みが1~100 $\mu$ mとなるように塗布することが好ましい。

【0049】ホログラム記録媒体にホログラムを記録するには、通常の方法が採用できる。すなわち、レーザー光を2つに分光し一方の分光を被写体となる物体に照射し、その物体からの反射してきた物体光と、他方の分光のレーザー光である参照光との干渉でできた干渉縞を捉えることのできる位置に記録媒体を設置する。この状態で、通常、数秒から数分間レーザー光照射を行うと、ホログラムとなる干渉縞が記録媒体上に記録される。用いるレーザー光の光量は、光強度と照射時間との積で表して、好ましくは10~10,000mJ/cm<sup>2</sup>程度である。光量がこの範囲よりも少ないと記録が困難であり、またこの範囲を超えるとホログラムの回折効率が低下する傾向にあるので、いずれの場合も好ましくない。

【0050】ホログラム形成後においては、現像、定着などの後処理は必須ではないが、形成された像の安定化を図るために全面光照射や加熱処理を行って、残存している未反応モノマーを後重合させてもよい。

【0051】また、本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを複写することでもできる。例えば、上記3層構造の記録媒体の保護材表面に、記録済のホログラム板を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方から高圧水銀ランプで光線を照射する。これによって、未記録の記録媒体の記録層に回折せずに入る参照光と原画の回折光(すなわち物体光)との間で光が干渉して上記記録媒体上にホログラムが複写され、原画に忠実なホログラムが得られる。このように複写方式で良好なホログラムが得られれば、レーザーの干渉でホログラムが作製できることの確証となる。

【0052】本発明による記録材料組成物を用いて得られた記録媒体にホログラムを作製した後も、アリル系ブレポリマー(A)は記録媒体中にそのまま残存する。そこでこれを機能的に利用することが考えられる。例えば、基板を不飽和ポリエステル樹脂で構成し、同ブレポリマー(A)の残存アリル基を基板樹脂の不飽和基と化学的に結合させることによって、本発明による記録材料組成物を基板に強固に固着させることができる。このように、アリル系ブレポリマー(A)の残存アリル基の機能を利用することによって、ホログラムの材料特性に多様なバリエーションを与えることができ、様々な用途に対応できる物性を有するホログラムが得られる。

【0053】

10

20

30

40

50

【作用】本発明の記録材料組成物は、露光前はアリル系ブレポリマー（A）および（メタ）アクリレート系化合物（B）が完全に相溶しているが、レーザー光照射とともに（メタ）アクリレート系化合物（B）が光重合して高分子化し、ついにはホログラム記録層となる。

【0054】すなわち、本発明による記録材料組成物を基板上に塗布してなる2層構造体、あるいはこの記録層の上に保護材を被せてなる3層構造体に干渉パターンを露光すると、まず、光量の多い部分で光重合反応性に富む（メタ）アクリレート系化合物（B）が光重合を開始し、その部分の体積収縮を来す。これによって生じた凹みへ光量の少ない部分から未重合物が流れ込むと共に、アリル系ブレポリマー（A）と（メタ）アクリレート系化合物（B）の相分離によって、アリル系ブレポリマー（A）は光量の少ない部分へ拡散し、（メタ）アクリレート系化合物（B）は光量の多い部分へと拡散移動し、その光重合がさらに進む。一方、光量の少ない部分では、光量の多い部分より少し遅れて光重合が進行する。これらの結果、光量の多い部分には屈折率の低い、（メタ）アクリレート系化合物（B）の重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の高いアリル系ブレポリマー（A）を含む重合物が集積する。ただし、（メタ）アクリレート系化合物（B）として、フルオレン（メタ）アクリレートを用いる場合は、光量の多い部分には屈折率の高いフルオレン（メタ）アクリレート重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の低いアリル系ブレポリマー（A）を含む重合物が集積する。

【0055】こうして、光量に応じた組成分布、すなわちアリル系ブレポリマー（A）が多い部分と（メタ）アクリレート系化合物（B）が多い部分との屈折率の差に基づいた干渉パターンがホログラムとして形成される。

【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を幾つか挙げ、本発明を具体的に説明する。ただし、これら実施例は本発明を限定するものではない。

【0057】実施例1

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）8g、エチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステル1G」）2g、重合開始剤としてベンジル0.3g、光増感色素としてミヒラーケトン0.1gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0058】2) この組成物を76×26×1.2mmのガラス製基板の片面に厚みが10μmになるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0059】この記録媒体の記録層においては、ポリマーおよびモノマーの相分離や析出は全くなく、また、この記録層はほぼ固体に近いために、手で触っても手に付

着することがなく、もちろん垂れることもなかった。このため、上記記録層は取り扱い性に優れ、基板からのずれがなく、持ち運びも簡単であった。さらに、この記録層は一定の厚みを保持した。

【0060】3) 次に、上記記録層に76×26mm、厚さ10μmのPETフィルム製保護材を被せて3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0061】4) この未記録感光板の保護材表面に、既に70本/mmの線を記録してある別のホログラム板（回折効率：約60%、分解能：約2000本/mm）を原画として密接状に重ね合わせ、原画ホログラム板にその上方約10cmの距離から100Wの高圧水銀ランプ（365nm、410nm、430nm付近にそれぞれピーク波長を有する）で光線を1~3分照射し、上記未記録感光板にホログラムを複写した。330nmから490nmまで測定可能な照度計を用いて照度を測定したところ、光源からの照射距離が10cmでは3.0mW/cm<sup>2</sup>以下のエネルギーであった。したがって、10分間記録をし続けてもエネルギーは1800mJ/cm<sup>2</sup>程度にしかならなかった。

【0062】こうして得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0063】また、この複写ホログラムは、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0064】こうして、上記複写法によって良好なホログラムが得られたことで、レーザー干渉でホログラムが作製できることが実証された。

【0065】実施例2~8

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマーとエチレングリコールジメタクリレートの比を以下のように変更する点を除いて、実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0066】

ポリマー/モノマー=9/1 (g/g) (実施例2)

ポリマー/モノマー=7/3 (g/g) (実施例3)

ポリマー/モノマー=6/4 (g/g) (実施例4)

ポリマー/モノマー=5/5 (g/g) (実施例5)

ポリマー/モノマー=4/6 (g/g) (実施例6)

ポリマー/モノマー=3/7 (g/g) (実施例7)

ポリマー/モノマー=2/8 (g/g) (実施例8)

2)~4) 実施例1の2)~4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0067】得られた複写品は、いずれも着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0068】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

#### 【0069】実施例9

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプK」) 3.5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」) 1.5g、ベンジル0.15g、ミヒラーケトン0.05gおよびアセトン11gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0070】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0071】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0072】また、この複写ホログラムは、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

#### 【0073】実施例10

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマーをジアリルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「イソダップ」)に代える点を除いて、実施例9の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0074】2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0075】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0076】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

#### 【0077】実施例11～23

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプK」)をジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)に代え、エチレングリコールジメタクリレートを以下のものに代える点を除いて、実施例9の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0078】トリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル3G」)(実施

#### 例11)

1, 3-ブタンジオールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルBG」)(実施例12)

1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルHD」)(実施例13)

ネオベンチルグリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルNPG」)(実施例14)

テトラエチレングリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-200」)(実施例15)

ノナエチレングリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-400」)(実施例16)

1, 6-ヘキサジオールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-HD」)(実施例17)

ネオベンチルグリコールジアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」)(実施例18)

トリメチロールプロバントリメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルTMPT」)(実施例19)

トリメチロールプロバントリアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-TMPT」)(実施例20)

テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルA-TMMT」)(実施例21)

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステルADP-6」)(実施例22)

9, 9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン(大阪ガス社製、BPEFA)(実施例23)

2)～4) 実施例1の2)～4)と同様の操作を行うことにより、3層構造のホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0079】得られた複写品は、いずれも、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0080】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0081】実施例24

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」) 6g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」) 4g、ベンジル0.5g、ミヒラーケトン0.17gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0082】得られた複写品は、いずれも、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約30%の明るいものであった。

【0083】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0084】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0085】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0086】また、これらの複写ホログラムは、いずれも、保護材を剥がしても3ヶ月以上という長期間、安定な像を保った。この記録は、記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであった。

【0082】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$  mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトン除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0083】3) 次に、上記記録層の上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0084】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光( $9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )したところ、この操作のみで露光時間15秒、30秒、45秒、1分、2分、5分および10分間のいづれでもホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0085】現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(分解能 $940 \text{ 本}/\text{mm}$ )が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

#### 【0086】実施例25

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)5g、ベンジル0.5g、ミヒラートン0.17gおよびアセトン22gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0087】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$  mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトン除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0088】3) 次に、上記記録層の上に $50 \times 60$  mm、厚さ $10 \mu\text{m}$ のPETフィルム製保護材を被せ、3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0089】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、H

e-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光( $9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )したところ、この操作のみで露光時間15秒、30秒、45秒、1分、2分、5分および10分間のいづれでもホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0090】現像や定着の操作は不要であった。記録層はガラス製基板とPETフィルム製保護材とでサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(分解能 $940 \text{ 本}/\text{mm}$ )が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

#### 【0091】実施例26

1) 実施例1の1)と同様の操作を行うことにより記録材料組成物を調製した。

【0092】2) この組成物を $50 \times 60 \times 1.5$  mmのガラス製基板の片面に厚みが $10 \mu\text{m}$ になるように塗布し、減圧下で塗布層からアセトン除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0093】3) 次に、上記記録層の上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0094】4) 次に、被写体にHe-Cdレーザー光を照射し反射鏡から反射して来た参照光と物体から反射して来た物体光とを干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光( $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )したところ、この操作のみで数分でホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0095】現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない透明で明るいホログラム(回折効率60%、分解能 $2000 \text{ 本}/\text{mm}$ 以上)が得られた。また、保護材を剥がしても安定な像が保たれた。

【0096】実施例1~23で得られた記録材料組成物およびこれを用いて行った複写の可否を表1および表2にまとめて示す。

#### 【0097】

【表1】

| 実施例 | ポリマー(g) | モノマー(g) | ベンジル(g) | ミヒラーケトン(g) | アセトン(g) | 複写 |
|-----|---------|---------|---------|------------|---------|----|
| 1   | 8       | 2       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 2   | 9       | 1       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 3   | 7       | 3       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 4   | 6       | 4       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 5   | 5       | 5       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 6   | 4       | 6       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 7   | 3       | 7       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |
| 8   | 2       | 8       | 0.3     | 0.1        | 22      | 可  |

ポリマー：ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

モノマー：エチレングリコールジメタクリレート

【0098】

＊ ＊【表2】

| 実施例 | ポリマー  | モノマー                                 | 複写 |
|-----|-------|--------------------------------------|----|
| 9   | ポリマー1 | エチレングリコールジメタクリレート                    | 可  |
| 10  | ポリマー2 | エチレングリコールジメタクリレート                    | 可  |
| 11  | ポリマー3 | トリエチレングリコールジメタクリレート                  | 可  |
| 12  | ポリマー3 | 1,3-ブタンジオールジメタクリレート                  | 可  |
| 13  | ポリマー3 | 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート                 | 可  |
| 14  | ポリマー3 | ネオペンチルグリコールジメタクリレート                  | 可  |
| 15  | ポリマー3 | テトラエチレングリコールジアクリレート                  | 可  |
| 16  | ポリマー3 | ノナエチレングリコールジアクリレート                   | 可  |
| 17  | ポリマー3 | 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート                  | 可  |
| 18  | ポリマー3 | ネオペンチルグリコールジアクリレート                   | 可  |
| 19  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリメタクリレート                 | 可  |
| 20  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリアクリレート                  | 可  |
| 21  | ポリマー3 | テトラメチロールタンテトラアクリレート                  | 可  |
| 22  | ポリマー3 | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート                 | 可  |
| 23  | ポリマー3 | 9,9-ビス(4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン | 可  |

ポリマー1：ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソーダップ、タイプK）

ポリマー2：ジアリルイソフタレートブレポリマー（イソダップ）

ポリマー3：ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

【0099】実施例27～36

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2g、表3に示す（メタ）アクリレートモノマー3g、ベンジル0.25g、ミヒラーケトン0.085gおよびアセトン3.5gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0100】2) この組成物を60×60×1.3mmのガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からアセトンを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0101】3) 次に、上記記録層の上に1mm×60mmの短冊状に切断した厚み20μmのPETフィルム

を敷き、この上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0102】4) 次に、He-Cdレーザーを用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、He-Cdレーザー光で感光板を所定時間露光（2.5mW/cm<sup>2</sup>）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0103】実施例27～36で得られた記録材料組成物およびこれを用いて行った回折効率の測定の結果を表3にまとめて示す。

【0104】

\* \* 【表3】

| 実施例 | ポリマー  | モノマー                  | 露光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) | 回折効率 (%) |
|-----|-------|-----------------------|---------------------------------|----------|
| 27  | ポリマー3 | エチレングリコールジメタクリレート     | 400                             | 50       |
| 28  | ポリマー3 | テトラエチレングリコールジメタクリレート  | 250                             | 92       |
| 29  | ポリマー3 | ノナエチレングリコールジメタクリレート   | 300                             | 89       |
| 30  | ポリマー3 | ネオペンチルグリコールジメタクリレート   | 300                             | 90       |
| 31  | ポリマー3 | ノナエチレングリコールジアクリレート    | 175                             | 83       |
| 32  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリメタクリレート  | 400                             | 56       |
| 33  | ポリマー3 | トリメチロールプロパントリアクリレート   | 100                             | 91       |
| 34  | ポリマー3 | テトラメチロールメタントリアクリレート   | 300                             | 82       |
| 35  | ポリマー3 | テトラメチロールメタントテトラアクリレート | 40                              | 81       |
| 36  | ポリマー3 | ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート  | 250                             | 74       |

ポリマー3：ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソーダップ、タイプA）

## 【0105】実施例37

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソ 20  
ー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）3g、重合開始剤として3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、光増感色素として3,3'-カルボニルビス[7-(ジエチルアミノ)クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0106】2) この組成物を $60 \times 60 \times 1.3 \text{ mm}$ のガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からアセトン除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0107】3) 次に、上記記録層の上に $1 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の短冊状に切断した厚み $20 \mu\text{m}$ のPETフィルムを敷き、この上に上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0108】4) 次に、Arレーザー（波長 $488 \text{ nm}$ ）を用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、Arレーザー光で感光板を所定時間露光（ $2.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0109】得られたホログラムは露光量 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で回折効率89%のものであった。

## 【0110】実施例38

1) ジアリルオルソフタレートプレポリマー（ダイソ 50

ー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）2.3g、9,9-ビス（4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル）フルオレン（大阪ガス社製、「BPEFA」）1.8g、ビフェニルカルボン酸ビニル（新日鐵化学社製）0.9g、3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BTB-25」）1.75g、3,3'-カルボニルビス[7-(ジエチルアミノ)クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびテトラヒドロフラン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

30 【0111】2) この組成物を $60 \times 60 \times 1.3 \text{ mm}$ のガラス製基板の片面に適量を塗布し、減圧下で塗布層からテトラヒドロフランを除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作製した。

【0112】3) 次に、上記記録層の上に $1 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の短冊状に切断した厚み $20 \mu\text{m}$ のPETフィルムを敷き、上記と同サイズのガラス板製保護材を被せ、サンドイッチ状の3層構造のホログラム記録用感光板を作製した。

【0113】4) 次に、Arレーザー（波長 $488 \text{ nm}$ ）を用い物体光と参照光と干渉させた。この干渉により形成される縞模様を捉えることのできる位置に上記3層構造のホログラム記録用感光板を設置した。この状態で、Arレーザー光で感光板を所定時間露光（ $2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）したところ、ホログラムとなる干渉縞が感光板上に記録できた。

【0114】得られたホログラムは露光量 $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で回折効率47%であった。

## 【0115】実施例39

1) トリアリルイソシアヌレートプレポリマー（日本化成社製、「タイクプレポリマー」）2.3g、ネオペ



ンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.7g、3, 3', 4, 4' -テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BT TB-25」）1.75g、3, 3' -カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.02gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0116】2）～4） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を 10 作製しホログラムを得た。

【0117】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm<sup>2</sup>、100mJ/cm<sup>2</sup> および200mJ/cm<sup>2</sup> でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

#### 【0118】実施例40

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）5.5gをアセトン27.5mlに溶かした。別途調製しておいたフェニルトリメトキシシラン4.5gに0.1N HCl 20 水溶液0.41gを溶かし、得られた溶液に上記アセトン溶液を混合し、20℃で1時間攪拌した。この溶液をオープンにおいて、20℃から80℃まで1時間あたり10℃の昇温速度で昇温させ、80℃で約3日間放置し、溶媒、副生するメタノール、水を除去し、生成物として透明なジアリルフタレート樹脂-無機複合透明均質体）を得た。

【0119】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4' -テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BT TB-25」）1.75g、3, 3' -カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0120】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0121】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm<sup>2</sup>、100mJ/cm<sup>2</sup> および150mJ/cm<sup>2</sup> でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

#### 【0122】実施例41

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）3g、チオフェノール（住友精化社製、「TP」）1g、触媒としてアゾビスイソブチロニトリル0.02gをアセトン30mlに溶かした。この溶液を70℃で2時間還流したもの 50 を、ハイドロキノン0.1gを溶かしたメタノール2

00gに入れ、ジアリルオルソフタレートブレポリマーにチオールが付加した生成物を得た。

【0123】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4' -テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BT TB-25」）1.75g、3, 3' -カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0124】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0125】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm<sup>2</sup>、100mJ/cm<sup>2</sup> および150mJ/cm<sup>2</sup> でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

#### 【0126】実施例42

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー（ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」）10g、四塩化炭素300mlに溶かした。この溶液を5℃以下で攪拌しながら臭素30mlを一滴ずつ約1時間かけて滴下した。この溶液をハイドロキノン0.1gを溶かしたメタノール1000gに入れ、析出してくるジアリルオルソフタレートブレポリマーに臭素が付加した生成物を得た。

【0127】2） この生成物2.5g、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、「NKエステルA-NPG」）2.5g、3, 3', 4, 4' -テトラ（tert-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂社製、「BT TB-25」）1.75g、3, 3' -カルボニルビス[7-（ジエチルアミノ）クマリン]（みどり化学社製、「BC」）0.005gおよびアセトン4gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0128】3）～5） 実施例38の2）～4）と同様の操作を行うことにより、ホログラム記録用感光板を作製しホログラムを得た。

【0129】得られたホログラムは、露光量50mJ/cm<sup>2</sup>、100mJ/cm<sup>2</sup> および150mJ/cm<sup>2</sup> でいずれも記録可能であり、回折効率30%程度のものではあった。

【0130】実施例27から実施例42において現像や定着の操作は不要であった。記録層は2枚のガラス板でサンドイッチされているため露光後も記録層の厚さは均一であり、記録層表面に光が強く当たった部分と弱く当たった部分の間で凹凸は無く、記録は屈折率変調によって行われていた。こうして可視部にほとんど吸収のない 50 透明で明るいホログラムが得られた。また、保護材を剥

がしても安定な像が保たれた。

【0131】実施例43

1) ジアリルオルソフタレートブレポリマー(ダイソー社製、「ダイソーダップ、タイプA」)8.5g、エチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業社製、「NKエステル1G」)10g、溶媒可溶性の熱可塑性樹脂としてポリアリレート(ユニチカ社製、「U-100」)1.5g、重合開始剤としてベンジル0.6g、光増感色素としてミヒラケートン0.2gおよび塩化メチレン20gを常温で混合して、これら成分からなる記録材料組成物を調製した。

【0132】2)~4) 実施例1の2)~4)と同様の操作を行うことによりホログラム記録用感光板を作製しこれにホログラムを複写した。

【0133】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約35%の明るいものであった。

【0134】実施例44

溶媒可溶性の熱可塑性樹脂としてポリサルホン(アモコポリマー社製、「ユーデルP-1700」)1.5gを用いた点を除いて、実施例43と同様操作を行うことにより、記録材料組成物、ついでホログラム記録用感光板を作製し、これにホログラムを複写した。

【0135】得られた複写品は、着色が無く、現像や定着の操作なしでも回折効率約35%の明るいものであった。

\*【0136】

【発明の効果】本発明によるホログラム記録材料組成物は、ほぼ固体に近いために、従来品のような流動性組成物の固化のための加熱処理を必要としないので、ホログラム記録媒体の作製における製膜操作を簡便化することができ、作業性がよい。

【0137】また、本発明のホログラム記録材料組成物から得られた記録層は、上記のようにほぼ固体に近いために、手で触っても手に付着することがなく手を汚染しないなど、取扱性に優れたものである。加えて、該記録層を具備した記録媒体は、これを傾けても記録層が垂れることがなく基板からのずれもないため、持ち運びが簡単なものである。

【0138】しかも、ホログラム記録後の記録媒体は、透明性が高く、アリル系ブレポリマー(A)と(メタ)アクリレート系化合物(B)の重合体とが共に十分な高分子量体として存在しているため安定性に優れ、両者が再拡散して記録が不鮮明になる欠点がない。したがって、記録像の安定化のための現像や定着の操作は必須ではなく、リアルタイムにホログラムを作製できる。

【0139】このように、本発明によれば、ホログラムの要求特性である良好な透明性、回折効率、分解能などの性能を従来品と同様に発揮しつつ、従来品の問題点である製膜操作の煩雑さを解消し得るホログラム記録材料組成物を提供することができる。

\*

フロントページの続き

(71)出願人 598109028  
谷川 英夫  
大阪府池田市伏尾台3丁目8番28号

(74)上記3名の代理人 100060874  
弁理士 岸本 瑛之助 (外4名)

(72)発明者 市橋 太一  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 谷川 英夫  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 鎌田 豊  
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72)発明者 中村 正吉  
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72)発明者 松尾 孝  
兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA11 AA15 AB14  
AB20 AC08 AD01 BC13 BC19  
BC42 BC49 BC51 BC81 BC82  
BC92 CA00 CB51  
2K008 AA04 AA06 DD13 EE01 FF07  
GG01 HH01  
4J027 AA07 AC03 AC06 AJ01 AJ04  
AJ06 AJ08 BA02 BA05 BA07  
BA08 BA09 BA10 BA11 BA12  
BA13 BA18 BA19 BA20 BA21  
BA22 BA23 BA24 BA26 BA27  
BA28 CA09 CA18 CA24 CA27  
CA32 CB10 CC07 CD08

## 第6部門(2)

## 出願人の名義変更

(平成14年1月31日(2002.1.31)発行)

| 特許<br>公開番号           | 分類         | 識別<br>記号 | 出願番号        | 旧出願人及び代理人   | 新出願人及び代理人   |
|----------------------|------------|----------|-------------|---|---|
| 2001-109360          | G03H 1/02  |          | 平11-225446  | 301000011<br>経済産業省産業技術総合研究<br>所長<br>東京都千代田区霞が関1丁目<br>3番1号<br>000108993<br>ダイソー株式会社<br>大阪府大阪市西区江戸堀1丁<br>目10番8号<br>598109017<br>市橋 太一<br>大阪府豊能郡豊能町光風台3<br>丁目3番16号<br>598109028<br>谷川 英夫<br>大阪府池田市伏尾台3丁目8<br>番28号<br>代理人 100060874<br>岸本 瑛之助 (外4名) | 301021533<br>独立行政法人産業技術総合研<br>究所<br>東京都千代田区霞が関1丁目<br>3番1号<br>000108993<br>ダイソー株式会社<br>大阪府大阪市西区江戸堀1丁<br>目10番8号<br>598109017<br>市橋 太一<br>大阪府豊能郡豊能町光風台3<br>丁目3番16号<br>598109028<br>谷川 英夫<br>大阪府池田市伏尾台3丁目8<br>番28号<br>代理人 100060874<br>岸本 瑛之助 (外4名) |
| 2001-209317          | G09C 1/02  |          | 2000- 56484 | 591235810<br>マイクロテクノロジー株式会社<br>東京都港区新橋6丁目22番6<br>号  | 000006895<br>矢崎総業株式会社<br>東京都港区三田1丁目4番28<br>号<br>代理人 100083806<br>三好 秀和  |
| 2001-235794          | G03B 19/02 |          | 2000-369881 | 500557129<br>セミコンダクタ インサイツ<br>インコーポレイテッド<br>カナダ国 ケー2ケー 2エ<br>ックス2 オンタリオ州 カ<br>ナタ ソーラント ロード<br>3000<br>代理人 100079049<br>中島 淳 (外2名)   | 500586716<br>シマジエリー マイクロシス<br>テムズ インコーポレイテッ<br>ド<br>カナダ国 ケー2ケー 2エ<br>ー5 オンタリオ州 オタワ<br>ソーラント ロード 3026<br>代理人 100079049<br>中島 淳 (外2名)   |
| 上記は出願公開前に承継されたものである。 |            |          |             |   |   |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**